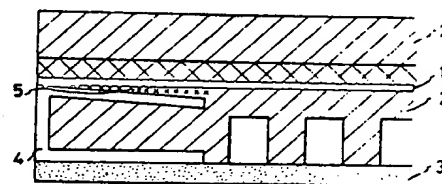


## (54) MANUFACTURE OF FUEL CELL

(11) 61-253767 (A) (43) 11.11.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-94316 (22) 1.5.1985  
 (71) TOSHIBA CORP (72) KIYOTARO IYASU(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> H01M8/02

**PURPOSE:** To reliably prevent gas leakage so as to improve the reliability of a fuel cell by heating the matrix-side portion of a thermoplastic film installed in the end portion of a ribbed electrode to make a ribbed electrode base protrude under the lower surface of the matrix thereby making the protruding electrode base have an anchor effect on the matrix.

**CONSTITUTION:** A part of a thermoplastic film 4 which has been pressed into the material of a ribbed electrode 2 in contact with a matrix 1 is molten by heating to make the layer gradually move down toward the inner area of the ribbed electrode 2 due to reduced viscosity of the layer and its own weight. The downward movement of the layer causes an electrode base 5 to protrude above the upper surface of the layer. Since the electrode base 5 which is made of carbon fiber and is in good contact with the matrix 1 due to hydrophilic property protrudes under the lower surface of the matrix 1, the electrode base 5 has an anchor effect on the matrix 1. Due to the above structure, it is possible to reliably prevent gas leakage through the upper area of the film 4.

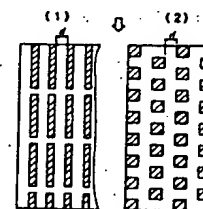
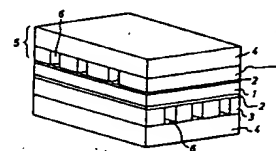


## (54) ELECTRODE SUBSTRATE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(11) 61-253768 (A) (43) 11.11.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-93495 (22) 30.4.1985  
 (71) KUREHA CHEM IND CO LTD (72) HISATSUGU KAJI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> H01M8/02, H01M4/88, H01M4/96

**PURPOSE:** To produce an electrode substrate having minimal defects such as warp, cracks or separation by specifying both the ratio of the total area of the cross sections (parallel to the separator) of many carbonaceous projections to the total area of the electrode and the distance between adjacent projections.

**CONSTITUTION:** The ratio of the total area ( $S_r$ ) of the cross sections (parallel to a separator 1) of carbonaceous projections 3 to the total area ( $S_e$ ) of the electrode is adjusted to  $1/5 \sim 4/5$ . The distance ( $d$ ) between adjacent projections 3 is adjusted to be at most 10mm so that appropriate reaction gas flow paths are formed. The carbonaceous projections 3 are made of a homogeneous carbonaceous material. It is preferable that the average bulk density of the projections 3 be  $0.40 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ .



1: separator, 2: flexible graphite sheet, 3: carbonaceous projection, 4: porous carbonaceous plate, 5: electrode member, 6: reaction gas flow path

## (54) FUEL CELL

(11) 61-253769 (A) (43) 11.11.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-93671 (22) 2.5.1985  
 (71) HITACHI LTD (72) TERUO KUMAGAI(7)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> H01M8/02

**PURPOSE:** To improve the performance of a fuel cell by preventing any inhomogeneous supply or discharge of the oxidant by using a water-repellent separator.

**CONSTITUTION:** Grooves for supplying and discharging the fuel and the oxidant formed on a conductive graphite separator are made water repellent by fixing a water-repellent material (polytetrafluoroethylene) to the surfaces of the grooves. This simple treatment enables production of a current-collecting plate which acts as a separator and does not cause any deflected flow of the oxidant during its supply or discharge. The use of this water-repellent separator achieves improved performance of the fuel cell.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-253768

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 8/02  
4/88  
4/96  
8/02

識別記号

庁内整理番号

Z-7623-5H  
Z-7623-5H  
7623-5H  
R-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月11日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用電極基板およびその製造方法

⑯ 特 願 昭60-93495

⑰ 出 願 昭60(1985)4月30日

⑱ 発 明 者 加 治 久 継 いわき市錦町綾ノ内111の10

⑲ 発 明 者 斉 藤 国 幸 我孫子市つくし野136-23

⑳ 出 願 人 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

㉑ 代 理 人 弁理士 川口 義雄

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池用電極基板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セパレーター、その両面の可換性黒鉛シート、その外側の複数個の炭素質突起部、および最外側の多孔性炭素質平板からなり、全体が焼成によってカーボンとして一体化されており、前記複数個の炭素質突起部の前記セパレーターに平行な断面の合計面積( $S_r$ )の電極総面積( $S_e$ )に対する面積比( $S_r/S_e$ )が $1/5 \sim 4/5$ であり、隣接する突起部間の間隔が $10\text{mm}$ 以下である燃料電池用電極基板。

(2) 前記炭素質突起部のセパレーターに平行な断面の形状が正方形、長方形、円またはだ円であり、セパレーターおよび反応ガス流れ方向の両方に垂直な断面の形状が正方形、長方形または台

形であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電極基板。

(3) 前記炭素質突起部が直列または錯列配置であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の電極基板。

(4) 多孔性炭素質平板が $0.25 \sim 0.9\text{g/cm}^2$ の平均嵩密度及び $30\text{cm}^2/\text{hr} \cdot \text{cm}^2\text{A}$ 以上のガス透過度を有しており、炭素質突起部が $0.40 \sim 1.8\text{g/cm}^2$ の平均嵩密度を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の電極基板。

(5) 炭素質平板部とその片面上に形成された複数個の炭素質突起部とからなる電極部材を作成し、これを場合によっては焼成した後、前記突起部上に可換性黒鉛シート、セパレーター、可換性黒鉛シート、更に電極部材の突起部をつき合わせてそれぞれ接着剤を用いて接合し、さらに少なく

とも800℃以上で焼成することからなる、特許請求の範囲第1項に記載の燃料電池用電極基板の製造方法。

(6) 電極部材の突起部との非接合面に相応する部分が削除された可撓性黒鉛シートを使用することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(7) 前記電極部材が未焼成であることを特徴とする特許請求の範囲第5項又は第6項に記載の方法。

(8) 前記電極部材が焼成されていることを特徴とする特許請求の範囲第5項又は第6項に記載の方法。

(9) 前記炭素質平板部が、炭素繊維を素材として抄紙した炭素繊維紙にフェノール樹脂を含浸したものか、または短炭素繊維、バインダーおよび有機粒状物質の混合物を加熱加圧成形したもの

第5項～第8項のいずれかに記載の方法。

(14) セパレーターの両面に可撓性黒鉛シートを有するセパレーター部上に炭素質突起部を形成し、場合により焼成し、更にその両面に未焼成又は焼成炭素質平板部を接合した後焼成することからなる、特許請求の範囲第1項に記載の燃料電池用電極基板の製造方法。

(15) 前記炭素質平板部が、炭素繊維を素材として抄紙した炭素繊維紙にフェノール樹脂を含浸したものか、または短炭素繊維、バインダーおよび有機粒状物質の混合物を加熱加圧成形したものであることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の方法。

(16) 前記炭素質突起部を、短炭素繊維、バインダーおよび有機粒状物質の混合物から加熱加圧成形によって形成することを特徴とする特許請求の範囲第14項又は第15項に記載の方法。

であることを特徴とする特許請求の範囲第5項～第8項のいずれかに記載の方法。

(10) 前記炭素質突起部が短炭素繊維、バインダーおよび有機粒状物質の混合物を加熱加圧成形したものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項～第9項のいずれかに記載の方法。

(11) 前記炭素質突起部が炭素粒子およびバインダーの混合物を加熱加圧成形したものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項～第9項のいずれかに記載の方法。

(12) 前記電極部材が短炭素繊維、バインダーおよび有機粒状物質の混合物を一体的に加熱加圧成形したものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項～第8項のいずれかに記載の方法。

(13) 前記電極部材が炭素繊維を素材として抄紙して一体的に形成し更にフェノール樹脂を含浸したものであることを特徴とする特許請求の範囲

(17) 前記炭素質突起部を、炭素粒子およびバインダーの混合物から加熱加圧成形によって形成することを特徴とする特許請求の範囲第14項又は第15項に記載の方法。

(18) 800℃以上の温度で焼成することを特徴とする特許請求の範囲第5項～第17項のいずれかに記載の方法。

(19) 前記電極部材とセパレーターを焼成したときの焼成線膨脹収縮率の差の絶対値が3%以内であることを特徴とする特許請求の範囲第5項～第18項のいずれかに記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、燃料電池用電極基板に係り、更に詳しくは、セパレーター、その両面の可撓性黒鉛シート、その外側の複数個の炭素質突起部、および最外側の多孔性炭素質平板からなる一休造を有し、これら可撓性黒鉛シート又は可撓性黒鉛シ-

トおよびセパレーターと、複数の炭素質突起部および多孔性炭素質平板によって反応ガス流路が形成されていることを特徴とする燃料電池用電極基板及びその製造方法に関する。

従来、不透過性の黒鉛製薄板をリブ細工して得られるバイポーラセパレーターを用いるバイポーラセパレーター型燃料電池が公知である。

これに対し、一方の面にリブを設け、他方の面は平坦な電極面となった構造を有し、リブ付き面から反応ガスが平坦な電極面に拡散してくるモノポーラ型電極基板が開発されて来ている。

一方、従来モノポーラ型燃料電池用電極基板の製造方法としては、たとえば短炭素繊維をベースにしてプレス成形する方法(特開昭58-117649号)が提案されている。これら従来の製造方法によって得られる電極基板は、全体的に均一な構造のひとつの層からなっている。

することにより、従来のモノポーラ型並びにバイポーラ型に比し接触抵抗を大幅に低減できるというものである。本発明者らの提供した電極基板は、前記のように従来機械加工が必要とされたリブ加工や穿孔加工を廃し、多孔性炭素質層を形成するにあたり、短炭素繊維をベースとして、特定の炭化収率を有する熱硬化性樹脂結合材と、成形温度以上の温度で熱分解する特定粒度の細孔調節材とを用いて好ましい連続気孔を調製することができたものではあるが、後述するように基板製造工程の中で、成形物の炭化焼成の工程で多孔性炭素質層とガス不透過層(緻密炭素質層)との剥離が避けられず、特に基板面の広い大型基板については、焼成温度までの昇温方法の工夫などに拘らず、剥離が発生し、製造収率が低く、その改善が望まれていた。

本発明は、上述の如き欠点を解消する燃料電池

このような均質単層の電極基板は、その高密度が大きい場合、ガス拡散係数が小さいため限界電流密度が小となるとともに電解液の保持量が充分でないため性能の低下する時期が早くなる、すなわち寿命が短いという欠点を有する。他方、その高密度が小さい場合には、曲げ強度などの機械的強度が低いという欠点を有している。

本発明者らは短炭素繊維をベースとして、ガス拡散層としての多孔性炭素質層のほぼ中央部にガス流路を機械加工によらずより容易な加圧成形及び熱処理により製造した優れた物性を有しセパレーターと電極基板が炭化状態で一体となっている電極基板を提供している(特開昭59-68170号)。これによって、ガス拡散係数の大きい、即ち、高密度の小さいガス拡散部を有する電極基板を使用することが可能になったものである。更に、セパレーターと電極基板を炭化状態で一体化

用電極基板を提供することを目的とする。すなわち、成形基板が焼成(最高3000℃まで)工程で剥離を生ずるのは昇温過程における多孔性炭素質層とガス不透過層(又はセパレーター)との熱膨張の差あるいは焼成完了後の室温までの冷却工程での両層の熱収縮の差によるものと考えられるので、両層の膨張・収縮の差を、中間に配置する該膨張・収縮の吸収作用をなす緩衝層により低減または除去しようとするものである。

緩衝層材料として、比較的膨張・収縮の割合が大きく、接着剤などとの接着性もあり、ガスの透過度もあまり高くない市販の可撓性黒鉛シートに着目した。可撓性黒鉛シートは、天然産の黒鉛を酸処理などで炭素結合の層間を膨張させたいわゆる膨張黒鉛粒子を圧縮成形して得られたもので、表面がリン片状で多少のガス透過性もあるので接着剤の含浸も可能なため接着性もあり、可撓性で

あるので膨脹・収縮の吸収に好適である。

本発明者らは、この可換性黒鉛シートを上記電極基板の多孔性炭素質層とセパレーターとの間に炭化可能な接着剤を介して両層に接合させることにより従来問題となっていた層間の剥離を防止し且つ大型電極基板の製作が可能になり、更に~~研究を続けたい結果~~、電極炭素質層を平板部と突起部の二層にし、突起部を可換性黒鉛シートを介してセパレーターに接合することにより反応ガス用流路を形成すると、より薄層にでき、電気・熱抵抗が低下し、更に焼成時の応力が分散されて反り、割れ、剥離等の欠陥が少ない電極基板が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、セパレーター、その両面の可換性黒鉛シート、その外側の複数個の炭素質突起部、さらに最外側の多孔性炭素質平板からなり、これら全体が焼成によってカーボンとして一体化

している。反応ガス流路6が、可換性黒鉛シート2又はセパレーター1、あるいは可換性黒鉛シート2およびセパレーター1と、炭素質突起部3および多孔性炭素質平板4によって規定される。

炭素質突起部3の複数個の突起の各々の形状およびそれらの配列配置等は任意であり、電極部材5（すなわち、炭素質突起部3＋多孔性炭素質平板4）の構造保持および電極基板に留まれる物性等を勘案して適宜選択すればよい。ただし、本発明においては、これら突起部のセパレーター1に平行な断面の合計面積（ $S_r$ ）の電極総面積（ $S_e$ ）に対する面積比（ $S_r/S_e$ ）は $1/5 \sim 4/5$ とする。

炭素質突起部3の各突起の断面形状および配置の例を第2図に示す。第2図は、第1図の炭素質突起部3の厚み方向のほぼ中央でセパレーター1に平行な面で切った場合の平面図である。第2図

されており、前記可換性黒鉛シート又は可換性黒鉛シートおよびセパレーターと、複数個の炭素質突起部および多孔性炭素質平板によって反応ガス流路が形成されており、前記複数個の炭素質突起部の前記セパレーターに平行な断面の合計面積（ $S_r$ ）の電極総面積（ $S_e$ ）に対する面積比（ $S_r/S_e$ ）が $1/5 \sim 4/5$ であり、隣接する突起部間の間隔が $10\text{mm}$ 以下である燃料電池用電極基板を提供する。

以下、添付図面を参照して本発明の電極基板を詳述する。

第1図（a）および（b）に本発明の電極基板の模式的概略図を示す。

本発明の電極基板は、セパレーター1、可換性黒鉛シート2、炭素質突起部3および多孔性炭素質平板4からなる7層構造を有している。これら7層は全体が焼成されてカーボンとして一体化し

に示した矢印は反応ガスの流れ方向を示す。第2図中にdで示したように、隣接する突起部間の間隔は適切な反応ガス流路が形成されるように $10\text{mm}$ 以下とする。

第2図（1）に示したものは突起の断面形状が長方形のものであり、反応ガス流れ方向に対して垂直および平行方向の突起は双方ともそろって配列されている（これを直列配置という）。また、第2図（2）では突起の断面形状がほぼ正方形であり、反応ガス流れに対して平行方向に拾う突起はそろって配列されているが、垂直方向に拾う突起は互い違いに配列されている（これを錯列配置という）。しかし、第2図に示したものは1例であり、本発明においては各突起の断面形状は全く任意であり、例えば図のように長方形または正方形のもの他に、任意の多角形あるいは円もしくはだ円等でもよい。尚、これら突起部のセパレー

ターおよび反応ガス流れ方向の両方に垂直な断面形状も任意であり、たとえば第1図(a)および(b)に示したような長方形の他、正方形、台形、平行四辺形等の四辺形などでもよい。また、これら突起部の配列も、第2図(1)の直列配置や第2図(2)の錯列配置の他に、あらゆる可能な配置が採用できる。たとえば、第2図(2)の矢印で示す方向とは垂直方向にガスを流すような配列もとれる。これらの配列の最小必須要件としては反応ガスが炭素質突起部によって形成される反応ガス流路内で均一に分布するという点である。また、たとえば第2図(1)に示した長方形断面を有する各突起が長手方向に連絡しあって電極基板の1端面から相対する端面まで連続していてもよい。

本発明電極基板の多孔性炭素質平板4は、均質な多孔性炭素質材料から構成されており、その平

均高密度は $0.25 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であり、且つガス透過度は $30 \text{ cm}^2 / \text{hr} \cdot \text{mm Aq.}$ 以上であることが好ましい。上記範囲の平均高密度及びガス透過度を有する多孔性炭素質平板は、好ましい機械的強度例えば曲げ強度を有し、且つ好ましいガス拡散抵抗を有する。なお、多孔性炭素質平板の気孔率は $40 \sim 85\%$ であり、その細孔は円細孔であり、且つその細孔の $60\%$ 以上が $5 \sim 50 \mu$ の範囲内の半径を有することが好ましい。

本発明電極基板の炭素質突起部3は、均質な炭素質材料から構成されており、その平均高密度は $0.40 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

本発明の電極基板のセパレーター1は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$ 以上の平均高密度と $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{hr} \cdot \text{mm Aq.}$ 以下のガス透過度を有することが好ましい。平均高密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ より小さいと所望のガス不透過層としての緻密性が得られない。

ここで使用する電極部材およびセパレーターは、焼成時の2つの炭素材間の膨脹収縮率の差が大き過ぎると結着しえない範囲がある。接合に供する2つの炭素材間の焼成時の膨脹率、収縮率の差の絶対値は、使用する可換性黒鉛シートの厚み、歪率、焼成最高温度、部分的非接合部の接合面に対する割合、炭素製品の大きさ(接合面の大きさ)にも当然影響を受けるが、少なくとも $3\%$ 以内、好ましくは $1\%$ 以内となるものであることが必要である。

本発明で使用する膨脹黒鉛粒子を圧縮して作った可換性黒鉛シート2は、粒径 $5 \mu$ 以下の黒鉛粒子を微細処理し更に加熱して得た膨脹黒鉛粒子を圧縮して作ったものであって、厚さが $1 \text{ mm}$ 以下で、高密度 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 、圧縮歪率(すなわち、圧縮荷重 $1 \text{ kg/cm}^2$ に対する歪率)が $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{kg}$ 以上であり、可換性を有するもの

が好ましく、市販のものではUCC製グラファイト<sup>®</sup>が好適な例である。

本発明の電極基板は以下のようにして製造される。

先ず電極部材を製造する。多孔性炭素質平板用材料としては、炭素繊維を素材として抄紙した炭素繊維紙にフェノール樹脂を含浸したものが挙げられる(例えば特公昭53-18603号等参照)。特に、 $3 \sim 10 \text{ mm}$ の長さの炭素繊維を $50 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、 $3 \sim 10 \text{ mm}$ の長さのポリビニルアルコール繊維を $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、更にパルプを $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の目付け量として抄紙した炭素繊維紙に、フェノール樹脂をメチルアルコール、エチルアルコール又はメチルエチルケトンに $1 \sim 30 \text{ wt\%}$ の濃度で溶解した希釈液を含浸させたものが好ましく用いられる。

別の平板用材料として、短炭素繊維、バインダ

ー及び有機粒状物質の混合物を加熱加圧成形したものがある(例えば特開昭59-68170号参照)。特に長さ2mm以下の炭素繊維20~60wt%、フェノール樹脂20~50wt%および有機粒状物質20~50wt%からなる混合物を成形温度100~180℃、成形圧力1~100kg/cm<sup>2</sup>、圧力保持時間1~60分の条件で成形したものであると好ましい。このような混合物は炭素質突起部用の原料としても用いられる。

更に、炭素質突起部用の原料としては、炭素粒子とバインダーの混合物も用いられる。

第3図を参照して、電極部材の製法について説明する。

第3図において、下金型上に平板部用材料を置きその上に、突起部形成中金型を乗せ、中金型空洞部の中に突起部用原料を供給し、その上からリブ付上金型で加熱加圧成形することにより、平板

の接着に用いられる接着剤でよいが、特に、電極部材成形品と前記可換性黒鉛シートとの接合に使用される接着剤としては、成形品中のバインダーを接着剤として兼ねることもあるが、通常は別に接着剤を使用する。その接着剤としては、炭素材の接着に用いられる通常の接着剤でよいが、特に、メタノール、エタノール、アセトン及びメチルエチルケトン等の適当な溶媒100重量部に対しフェノール樹脂、ピッチ等を5~200重量部溶解したもの、又はフェノール樹脂、エポキシ樹脂及びフラン樹脂等を溶解させたものから選択したものを使用することが望ましいが、接着剤が焼成された際の炭素残留率を大きくし、且つミクロ的な結着点を均一に分散させる為に、任意に直径200μ以下の炭素粒子を前記接着剤100重量部に対し0~100重量部混合して調製したものを使用すると更に好ましい。

部面上に突起部を形成する。そのときの成形条件は100~280℃、1~100kg/cm<sup>2</sup>、1~60分の条件でプレスする。

尚、電極部材は上記混合物を用いて平板部と突起部を同時に一体成形することもできる。例えば第3図において、更に外枠を有するような所望の形状の金型に上記混合物を導入し、プレスすることができる。プレス条件は100~280℃、1~100kg/cm<sup>2</sup>、1~60分である。

このようにして得られる電極部材はそのまま以後の操作にかけてもよく、あるいはこれを800℃以上の温度で焼成してから以後の操作にかけてもよい。

得られた電極部材を焼成した後または焼成せずに、所定の形状が得られるようにそれぞれ可換性黒鉛シートを介してセパレーターと接合する。各接合面で使用される接着剤としては、通常炭素材

この接着剤層の厚みは特に限定されるものではないが、一般に0.5mm以下で均一に塗布するのが好ましい。

また、前記接着剤による炭素材と黒鉛シートの接合は、接着剤として使われる結合材の融点より少なくとも50℃以上高い温度、プレス圧力0.1~50kg/cm<sup>2</sup>の範囲で行なうことができる。

接合後、得られた接合物をプレス温度で少なくとも2時間以上後硬化させた後、不活性雰囲気下800~3000℃で約1時間焼成する。この際、低温の熱分解過程に於いて約700℃まではゆっくり例えば100±50℃/時で昇温し、ガス化時の急激な収縮による応力発生を防ぐことが好ましい。この低温の熱分解過程で急激な昇温を行なうと層間剥離、クラック発生の原因となる。

尚、本発明においては可換性黒鉛シートは市販

のもの等でもよいが、電極基板の製造に際して金型内で膨脹黒鉛粒子から直接製造することもできる。たとえば、嵩密度が0.003~0.02の膨脹黒鉛粒子を所定量金型に供給し、次いで、両面に接着剤を塗布したセパレーターを供給し、更に上記膨脹黒鉛粒子を所定量供給し、100~180℃、1~200kg/cm<sup>2</sup>、1~60分の条件でプレスする。

本発明の電極基板は次のように製造することもできる。すなわち、上記のように得られたセパレーターの両面に可塑性黒鉛シートを有するセパレーター部材に炭素質突起部を形成し、これを焼成した後または焼成せずに、多孔性炭素質平板部材料（焼成してあってもよい）を接合して、更に焼成する。

以上のように製造される本発明の電極基板は、多孔性炭素質層のガス流路を複数個の突起部によ

って形成するため、本発明者等の先願に係る特開昭59-68170号のようにガス流路として中空孔道を設けたものに比べて、ガス流路からセパレーターまでの距離が削減されて全体として薄くなり（例えば1基板当たり約0.5mm）、その結果電気・熱抵抗が10~15%程度低くなる。又、突起部を分割したことによって二次元的な柔軟性が得られる、すなわち焼成時の応力が分散され、大型化が可能となり生産収率も大幅に向上する。更に、反応ガスを基板全体にわたって均一に供給できるようになる。第1表に示す焼成時の剥離発生頻度データのとおりに、本発明者等の先願の電極基板では、ガス不透過層としてカーボン板を使用した3層構造の組合、電極基板の大きさが増すにつれて剥離する割合が多くなり、大型の電極基板の製造は収率が非常に低くなる。本発明の方法によれば各サイズ別の剥離発生頻度が著しく少なく

なるばかりでなく、大型の電極基板を製作する場合でも剥離する割合が少なくなり、実質的な生産ができるものとなった。

第1表

	剥離発生頻度(%)				主な使用材料
	100	170	350	650	
基板サイズ (mm <sup>2</sup> )					
先 願 (3層構造)	5	20	45	75	カーボン板0.6mm厚、1枚 多孔性炭素質層1.5mm厚、2層
本 発 明 (7層構造)	0	0	0	0	セパレーター0.4mm厚、1枚 可塑性黒鉛シート0.1mm厚、2枚 電極部材1.4mm厚、2層



以下、本発明を実施例により詳述するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1 炭素質平板の製造

##### ① 炭素質モールド

短炭素繊維（貝羽化学工業（株）製、商品名M-204S、平均直径 $14\mu m$ 、平均長さ $400\mu m$ ）40wt%、フェノール樹脂（旭有機材（株）製、商品名RM-210、レゾール型）30wt%、及びポリビニルアルコール粒子（日本合成化学（株）製、平均粒径 $180\mu m$ ）30wt%を混合後、所定の金型に供給し、成形温度 $130^{\circ}C$ 、成形圧 $50kg/cm^2$ 、圧力保持時間20分の条件で成形した。

##### ② 炭素繊維紙

炭素繊維（貝羽化学工業（株）製、商品名C107S、平均長さ $7mm$ ）を $100g/m^2$ 、ポリビニルアルコール繊維（日本合成化学製、

を供給し、 $140^{\circ}C$ 、 $10kg/cm^2$ で30分間プレスした。

得られた電極部材は第2図（1）に示したような突起部断面形状と配置を有していた。 $d=2mm$ 、 $S_r/S_e=0.5$ 。

② 第3図に示すような下金型の上に実施例1②で製造した炭素繊維紙を供給し、中金型を載せた後、上記①に記載の炭素質突起部用混合物を供給した。

次いで上金型を置き $140^{\circ}C$ 、 $10kg/cm^2$ で30分間プレス成形した。第2図（2）に示したような突起部断面形状と配置を有する電極部材を得た。 $d=2mm$ 、 $S_r/S_e=0.36$ 。

③ 上記①および②で得た電極部材を更に電気炉を用いて窒素ガス雰囲気下 $50^{\circ}C$ /時で2000 $^{\circ}C$ まで昇温し、その温度で60分間焼成した。

#### 実施例3 電極部材の一体成形製造

平均長さ $3mm$ ）を $30g/m^2$ 、木材パルプを $5g/m^2$ の目付け量として抄紙した。

フェノール樹脂（旭有機材（株）製、商品名RM-210、レゾール型）をメチルエチルケトンに溶解した希釈液（フェノール樹脂濃度10重量%）を、上記炭素繊維紙に含浸した（炭素繊維紙 $100g$ に対してフェノール樹脂 $20g$ ）。

#### 実施例2 電極部材の製造

① 実施例1①で製造した炭素質モールドを第3図の下金型の上に乗せ、その上に中金型を置き、中金型の空間に、短炭素繊維（貝羽化学製、M104S、平均繊維長さ $0.4mm$ 、平均繊維径 $14\mu m$ ）40wt%、フェノール樹脂（旭有機材（株）製）30wt%及びポリビニルアルコール粒子（日本合成化学製、平均粒径 $180\mu m$ ）30wt%からなる混合物（炭素質突起部用混合物）

① 所定形状の金型に実施例2①に記載の突起部用混合物および実施例1①に記載のモールド用原料を供給し、 $140^{\circ}C$ 、 $50kg/cm^2$ で30分間プレス成形して、実施例2①と同様な電極部材を得た。

② これを更に実施例2③と同様にして焼成した。

#### 実施例4 電極基板の製造

市販可塑性黒鉛シート（UCC製、グラファイト<sup>®</sup>、 $0.1mm$ 厚、高密度 $1.2g/cm^3$ 、圧縮歪率 $1 \times 10^{-3}cm^2/kg$ ）2枚と、市販黒鉛材（東洋カーボン（株）製、商品名A-280、高密度 $1.7g/cm^3$ ）1枚とを用意した。

接着剤としては、メチルエチルケトン100重量部、フェノール樹脂（前記旭有機材（株）製、RM-210）80重量部を常温にて溶解したものを使用した。

上で用意した可塑性黒鉛シート2枚およびセバ

レータ-1枚の両面に接着剤を塗布し、実施例2の①で得られた未焼成モールド電極部材、実施例2の②で得られた未焼成炭素繊維紙電極部材、実施例2の③で得られた焼成モールド電極部材もしくは焼成炭素繊維紙電極部材、または実施例3で得られた未焼成もしくは焼成一体成形電極部材各2個と共に、130℃、5g/cm<sup>2</sup>で30分間接合した。

以上のようにして接合した電極基板を、更に電気炉を用いて窒素ガス雰囲気下50℃/時で2000℃まで昇温し、その温度で60分間焼成した。

このような6種の電極基板を基板サイズ100mm角、170mm角、350mm角、650mm角それぞれ10枚製作したところ、第1表に示したように、剥離による不良品は1枚も現われず、本発明による燃料電池電極基板並びにその製造方法が優れているということが確認された。

実施例2①の場合についての電極基板の諸物性を第2表に示す。

第2表

	ガス不透過層		ガス透過層	突起部
	カーボン板	グラファイト <sup>1)</sup> シート	多孔性炭素質平板	
厚さ (mm)	0.6		0.4	1.0
	0.4	0.2		
嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	-		0.58	0.62
	1.45	1.2		
気孔率 (%)	-		60	56
	-	-		
ガス透過度 (ml/cm <sup>2</sup> ・hr・mmHg)	3×10 <sup>-6</sup>		1500	-
	-	-		
平均細孔径 (μ)	-		50	50
	-	-		
破壊荷重 (kg)	0.8			
電気抵抗 (Ωcm <sup>2</sup> )	18 × 10 <sup>-3</sup>			
熱抵抗 (m <sup>2</sup> ・hr・℃/Kcal)	5 × 10 <sup>-3</sup>			

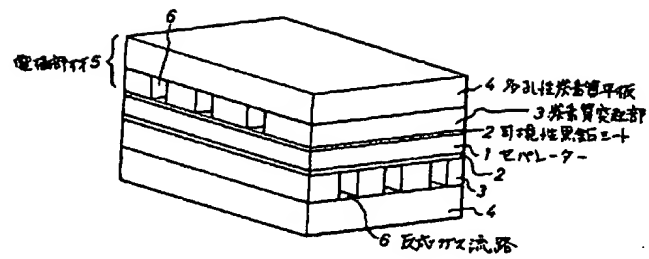
注 1) グラファイトシートは2枚。

#### 4. 図面の簡単な説明

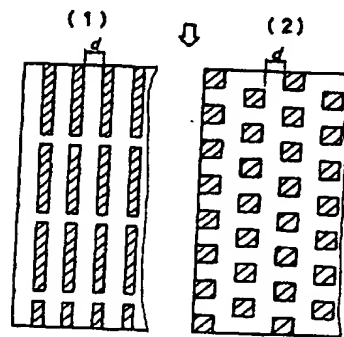
第1図(a)および(b)は本発明の燃料電池用電極基板の構造を示す斜視図、第2図は炭素質突起部の断面形状および配置の1例を示す図、第3図は本発明で好適に使用できる金型の1例を示す図である。

出願人 旭硝子化学工業株式会社  
代理人 外資士 川口 義雄

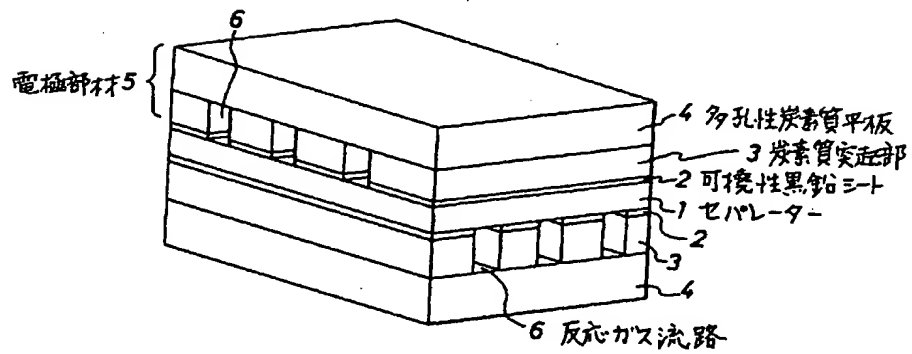
第 1 図 (a)



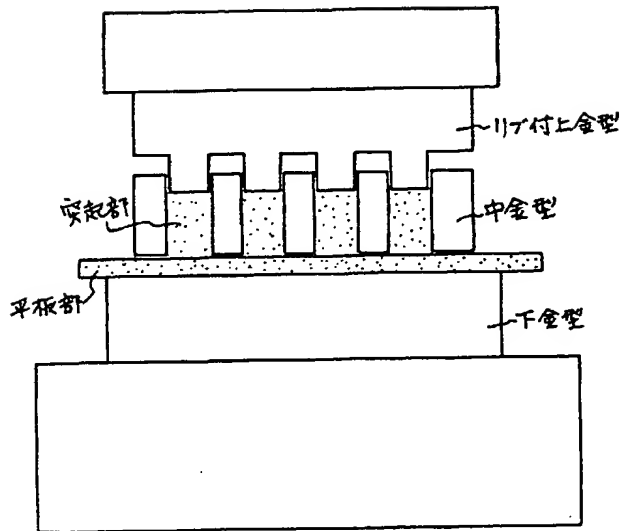
第 2 図



第 1 図 (b)



# 第 3 図



手続補正書

昭和61年7月16日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿



1. 事件の表示 昭和60年特許願第93495号
2. 発明の名称 燃料電池用電極基板およびその製造方法

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

名 称 (110) 呉羽化学工業株式会社

4. 代 理 人 東京都新宿区新宿 1丁目 1番14号 山田ビル  
(郵便番号 160) 電話 (03) 354-8623  
(6200) 弁理士 川 口 義 雄

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明 細 書



## 8. 補正の内容

- (1) 明細書中第33頁と第34頁の間に下記「実施例5」および「実施例6」を挿入する。

### 「実施例5」

実施例2①で製造した電極部材の突起部と実施例4に記載のUCC製グラファイト<sup>®</sup>とをつき合わせて接合した。接着剤と接合条件は実施例4に記載したものと同一にした。その後、グラファイトの突起部との接合面のみが残るようにダイヤモンドブレードで切削加工した。このように加工した部材2個と実施例4に記載のセパレーターとを実施例4と同様に接合して第1図(b)に示した構造の電極基板を得た。

### 実施例6

実施例1①に記載の炭素質モールド用材料と実施例2①に記載の炭素質突起部用混合物とを用いて多孔性部と緻密質部の2層構造の平板状電極部

材を作成した。この部材の緻密質部側に、実施例4と同様にしてUCC製グラファイト<sup>®</sup>を接合した。その後ダイヤモンドブレードを用いてグラファイトと緻密質部に第2図(c)に示した形状、配置の突起部を形成した。こうして作成した2個の部材を実施例5と同様にしてセパレーターに接合した。第1図(b)に示した構造の電極基板を得た。